

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-89869

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月24日

C 23 C 16/26

6554-4K

16/50

6554-4K

// D 01 F 9/14

6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 硬質炭素膜の気相合成法

⑯ 特 願 昭60-232005

⑰ 出 願 昭60(1985)10月15日

⑱ 発 明 者 原 田 敬 三 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 土 居 陽 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 発 明 者 藤 森 直 治 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 鎌 田 文 二

明 細 書

1. 発明の名称

硬質炭素膜の気相合成法

2. 特許請求の範囲

プラズマCVD法による硬質炭素膜の気相合成法において、反応管内に生じるプラズマの発光スペクトルを分析装置を用いて測定し、この測定値に含まれる最大発光スペクトルもしくはそれに強度の比例するスペクトルとH₂及びH原子の発光スペクトルとのピーク強度比からそのピーク強度比を所定の値に保持するプラズマ条件を求めて析出する炭素膜の膜質をコントロールすることを特徴とする硬質炭素膜の気相合成法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、プラズマCVD法によって基板上に所望の性状の硬質炭素膜を正確に析出させ得る硬質炭素膜の気相合成法に関する。

(従来の技術とその問題点)

ダイヤモンド若しくはこれに性状の近似した硬

質炭素膜の合成法の1つに、第4図に示すプラズマCVD法がある。

この方法は、減圧された反応管内にH₂+CH₄の反応ガス2を供給し、このガスを一般には13.56MHzの高周波(R.F)電源3により励起して反応管1内に生じるプラズマ4中で化学反応を起こさせ、セセクタ5に保持される基板の表面に硬質炭素膜を析出成長させるものであり、励起源としては、2.45GHzのマイクロ波電源を使うこともある。また、図の装置はL型結合のいわゆるバレル形であるが、電極を反応管内におくC結合の平行平板形装置を用いる場合もある。

ところで、ダイヤモンドが気相合成されるメカニズムは、未だ完全に解明されていないが、H₂及びCH₄ガスの解離の度合により、ダイヤモンドが生成されるか否かが大きく支配されることは判っている。

また、その解離の度合は、反応管内に導入するガスの圧力、流量、流速、励起源の出力、反応管の形状、管内減圧度等のプラズマ条件と基板の位

置に依存しており、プラズマ条件或いは基板位置に変化があると折質膜の性質も変わる。例えば、ダイヤモンドになったり、 $\text{I}-\text{C}$ カーボン（アモルファス状ダイヤ）になったりする。

ところが、従来のプラズマCVD法による硬質炭素膜の気相合成では、基板形状や反応管形状の変化に対して、例えばダイヤモンドを得るためのプラズマ条件をどのように変化させるかと言う膜質制御のための指針が無く、このため、基板形状等に変化がある場合には、その部座、気相合成試験と、得られた膜の成分分析を繰り返してプラズマ条件をその結果から求める必要があったが、この方法は、時間的、労力的、経済的な無駄が非常に大きく、商業ベースにのり難い。

そこで、この発明は、基板形状等が変化しても膜質に合ったプラズマ条件を容易に求めて折出す膜の性質を任意にコントロールし得るようにすることを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的を達成するこの発明の方法は、反応

管強度の関係を調べたところ、両者のピーク強度比によりダイヤモンドが折出するか、 $\text{I}-\text{C}$ カーボンが折出するかを判断し得ることを見出した。即ち、 $\lambda=5600\sim 6200(\text{\AA})$ の波長域にあるスペクトルピークが、最大発光スペクトル $\text{H}\alpha$ との強度比で $1/100$ 以上ある場合には完全なダイヤモンドが得られるが、その強度比が $1/500$ 以下である場合は、折出膜が $\text{I}-\text{C}$ カーボンとなり、また、この強度比が大きいく程、折出膜中に H 原子を含まない良質のダイヤモンドとなることが判った。

そして、このピーク強度比から、そのピーク強度比を所定の値、例えば $1/100$ 以上に保つプラズマ条件を求め、その条件を満足する調整・制御例えば反応ガスの圧力、流量、流速調整、励起源の出力調整等を行えば、反応管や基板の形状が変わっても所望の性質の炭素膜を得ることが可能になり、また、プラズマ条件を変化させて上記のピーク強度比を変えれば、膜質を任意にコントロールできると言う結論に至った。

なお、発光スペクトルの中には、 $\text{H}\alpha$ のスペク

管内に発生するプラズマの発光スペクトルを分析し、この分析結果をプラズマ条件の設定指針として利用する。

発光スペクトルの分析は、第1図に示すように、反応管1が石英系のガラス管から成る周知のプラズマCVD装置に、監視部6、光ファイバ7、ポリクロメータ8、フォトマルチプライヤーチューブ9、マルチチャンネルディテクタ及びコントローラ等から成る信号処理部10、モニタースコープ、プリンター等の表示部11等で構成される周知のプラズマ分析装置12（プラズマ発光分光装置）を組込んで行えばよい。第2図は、この分析装置によって測定された発光スペクトルの一例を示すグラフであって、波長 $\lambda=5600\sim 6200(\text{\AA})$ の領域にあるスペクトルは $\text{H}\alpha$ 及び H 原子の発光スペクトルを示している。

本発明者等は、この $\text{H}\alpha$ 及び H 原子がダイヤモンドの合成に大きく関与していると考え、 $\lambda=6500(\text{\AA})$ の波長域に生じる最大発光スペクトル $\text{H}\alpha$ のピーク強度と H 及び H 原子のスペクトルのビ

トルに比例するスペクトル、例えば第2図の $\text{H}\beta$ 等が含まれるので、このスペクトル強度を $\text{H}\alpha$ に代えて H 及び H 原子のスペクトルとの比較に使ってもよい。但し、 $\text{H}\alpha$ のように、強度の大きなスペクトル程、 H 及び H 原子のスペクトルとの比較が容易である。

また、プラズマ条件は、その変化に伴うピーク強度比の変化から容易に求めることができる。例えば、ガス圧は、ピーク強度比が所定の値に達する迄圧力を上げるか又は下げることによって求められる。励起源の出力等の他の条件も同様の方法で求めればよく、このようにして求めたプラズマ条件を気相合成中に保持すれば、所望の性質の炭素膜を成長させることができる。

〔実施例〕

以下に、この発明の有効性を立証するために行った実験の結果を記す。

第3図は、高周波プラズマCVD装置を用いたダイヤモンドの気相合成において、第1図のA、Bの2地点で反応管1内に生じたプラズマ4の発

光スペクトルを測ったグラフで、位置Aのスペクトルがグラフ(a)に、位置Bのスペクトルがグラフ(b)に示されている。

この実験におけるガス流量、ガス圧、ガス流速、R、F電源3の出力等のプラズマ条件は、経験的に求められた条件の中で、ダイヤモンド生成領域が存在するものを選んだ。

この2つのグラフのうち、(a)では、 $\lambda=5600\sim 6200$ (Å) の波長域にあるH γ 及びH原子スペクトルのピーク強度が非常に大きく、そのH α に対する比が1/100以上あるため、析出する膜はダイヤモンド結晶であると推測された。

一方、グラフ(b)の場合、H γ 及びH原子の発光スペクトル強度が極めて小さく、H α に対する比が1/500以下であるため、析出する膜は、i-カーボンであると推察された。

そこで、A、Bの各点においてサセプト上で気相合成されたSi基板を反応管より取出し、その基板の表面に形成された炭素膜を分析したところ、推測した通りの結果が得られ、発光スペクトルの

強度比がプラズマ条件の設定指針となることが裏付けられた。

〔効果〕

以上述べた通り、本発明は、プラズマCVD法において、反応管内に生じるプラズマの発光スペクトルを分析し、その中に含まれるH γ 及びH原子のスペクトルピーク強度と最大発光スペクトル又はそれに比例するスペクトルのピーク強度とを比較してその強度比から析出する炭素膜の性質を予測する方法を採るので、ダイヤモンド又はi-カーボンを析出させるためのプラズマ条件を上記のピーク強度比を指針として容易に特定できる。

また、基板の位置に対応した発光スペクトルの分析を行うことにより、どの位置にある基板の被膜がダイヤモンドとなるかi-カーボンになるかをプラズマ条件を変えた場合にも特定できる。

従って、この結果から析出する炭素膜の性質を任意に変化させ、或いはコントロールすることが可能になり、さらに、所望しない性質の膜が形成される位置への基板のセットを避けて経済的な無

駄を省くことも可能になる。

なお、以上の効果は、助起源にマイクロ波電源を使用した場合にも、同様に発揮される。

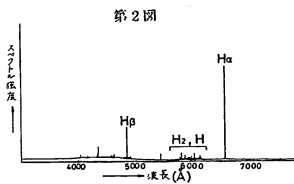
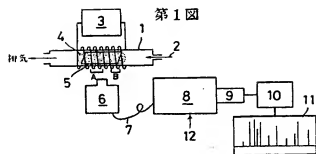
4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の方法の一例を示す線図、第2図はプラズマの発光スペクトルの一例を示すグラフ、第3図の(a)、(b)は、効果の立証実験において、第1図の装置のA、B点で測定した発光スペクトルを示すグラフ、第4図は、周知のプラズマCVD装置を示す線図である。

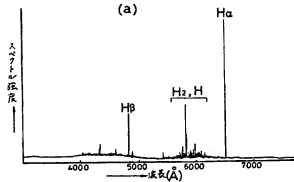
1……反応管、2……反応ガス、3……R、F電源、4……プラズマ、5……サセプト、12……プラズマ分析装置

特許出願人 住友電気工業株式会社

同 代理人 鎌 田 文 二



第 3 図
(a)



(b)

